

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-069107

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

G03G 5/06

(21)Application number : 08-226621

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing : 28.08.1996

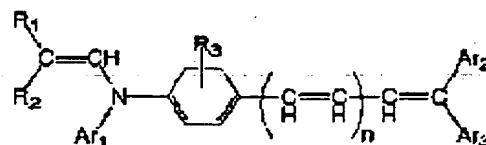
(72)Inventor : HORIUCHI TAMOTSU  
TANIGUCHI TOMOKO

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

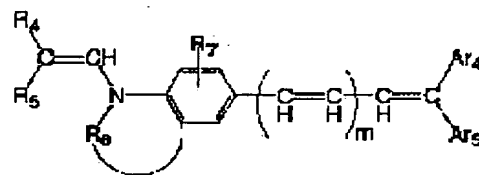
## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To ensure high sensitivity and stable performance even after repeated use by using a phthalocyanine as an electric charge generating material and at least one of specified enamine compds. as an electric charge transferring material.

**SOLUTION:** This electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer contg. phthalocyanine as an electric charge generating material and at least one of enamine compds. represented by formulae I, II as an electric charge transferring material. In the formulae, each of R1, R2, R4 and R5 is alkyl which may have a substituent, aryl which may have a substituent or a hetero ring which may have a substituent, each of R3 and R7 is H, halogen, alkyl which may have a substituent or alkoxy, each of (n) and (m) is an integer of 0-2, Ar1 is alkyl which may have a substituent, aralkyl, aryl or a hetero ring, each of Ar2, Ar3, Ar4 and Ar5 is H, aryl which may have a substituent or a hetero ring and R6 is a group of atoms required to form a ring in combination with N.



I



II

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-69107

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 3		G 0 3 G 5/06	3 1 3
	3 7 1			3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-226621

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月28日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 堀内 保

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72) 発明者 谷口 智子

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

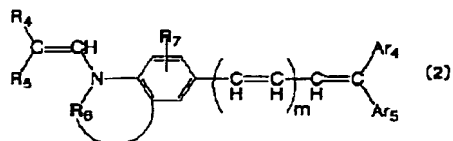
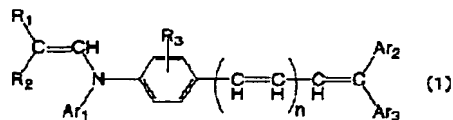
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 高感度かつ繰り返し使用しても安定な性能を発揮できる電子写真感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に電荷発生物質、及び電荷輸送物質を構成成分として含む感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生物質がフタロシアンニン類、電荷輸送物質が下記一般式(1)、(2)で示されるエナミン化合物の少なくとも一つであることを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

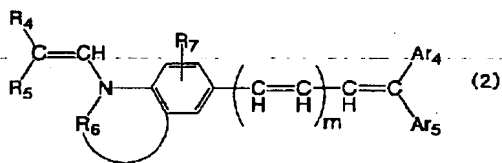
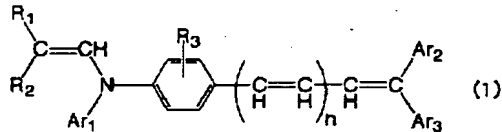
一般式(1)、(2)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は

それぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環を示し、R<sub>3</sub>、R<sub>7</sub>は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基を示す。n、mは0～2の整数を示す。Ar<sub>1</sub>は置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環を示す。Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>はそれぞれ水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、複素環基を示す。また、R<sub>6</sub>は窒素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に電荷発生物質、及び電荷輸送物質を構成成分として含む感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生物質がフタロシアン類、電荷輸送物質が下記一般式(1)、(2)で示されるエナミン化合物の少なくとも一つであることを特徴とする電子写真感光体。

## 【化1】



(一般式(1)、(2)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環を示し、 $R_3$ 、 $R_7$ は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基を示す。 $n$ 、 $m$ は0～2の整数を示す。 $Ar_1$ は置換基を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環を示す。 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ はそれぞれ水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、複素環を示す。また、 $R_6$ は窒素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表す。)

【請求項2】 請求項1におけるフタロシアン類が無金属フタロシアン、チタニルオキシフタロシアン、銅フタロシアン、クロロアルミニウムフタロシアン、クロロインジウムフタロシアン、バナジルオキシフタロシアン、クロロガリウムフタロシアン、ヒドロキシガリウムフタロシアン、ジフェノキシゲルマニウムフタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 請求項2におけるフタロシアン類が無金属フタロシアンであり、該無金属フタロシアンのCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $7.6^\circ$ 、 $9.2^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $17.4^\circ$ 、 $20.4^\circ$ 、 $20.9^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン( $\tau$ 型無金属フタロシアン)、 $7.5^\circ$ 、 $9.1^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $21.4^\circ$ 、 $27.4^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン( $\tau'$ 型無金属フタロシアン)、 $7.6^\circ$ 、 $9.2^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $17.4^\circ$ 、 $28.5^\circ$ あるいは $7.6^\circ$ 、 $9.2^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $17.4^\circ$ 、 $21.5^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシ

アニン( $\eta$ 型無金属フタロシアン)、 $7.5^\circ$ 、 $9.1^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $21.4^\circ$ 、 $27.4^\circ$ あるいは、 $7.5^\circ$ 、 $9.1^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $20.3^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $21.4^\circ$ 、 $22.1^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 、 $28.5^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン( $\eta'$ 型無金属フタロシアン)、 $7.7^\circ$ 、 $9.3^\circ$ 、 $16.9^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $28.8^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 $6.7^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 $15.2^\circ$ を中心に $13.5^\circ$ にショルダーを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 $26.8^\circ$ を中心に $24.8^\circ$ にショルダーを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 $6.7^\circ$ 、 $8.7^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $17.7^\circ$ 、 $23.8^\circ$ 、 $26.1^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 、 $30.0^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 $6.7^\circ$ 、 $7.2^\circ$ 、 $13.4^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 、 $16.0^\circ$ 、 $20.2^\circ$ 、 $21.7^\circ$ 、 $24.0^\circ$ 、 $24.8^\circ$ 、 $24.8^\circ$ 、 $26.6^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 $6.6^\circ$ 、 $13.4^\circ$ 、 $14.5^\circ$ 、 $20.2^\circ$ 、 $24.8^\circ$ 、 $26.6^\circ$ 、 $27.2^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、 $6.7^\circ$ 、 $7.3^\circ$ 、 $13.5^\circ$ 、 $14.9^\circ$ 、 $15.9^\circ$ 、 $16.7^\circ$ 、 $24.7^\circ$ 、 $26.1^\circ$ に主要のピークを示すX線スペクトルを有する無金属フタロシアン、または $7.4^\circ$ 、 $9.0^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $17.2^\circ$ 、 $22.1^\circ$ 、 $23.8^\circ$ 、 $27.0^\circ$ 、 $28.4^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するフタロシアンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項4】 請求項2におけるフタロシアン類がチタニルオキシフタロシアン類であり、該チタニルオキシフタロシアンのCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $7.5^\circ$ 、 $12.3^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 、 $28.7^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン( $\alpha$ 型チタニルオキシフタロシアン)、 $9.3^\circ$ 、 $10.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $15.7^\circ$ 、 $16.1^\circ$ 、 $20.8^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $26.3^\circ$ 、 $27.1^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン( $\beta$ 型チタニルオキシフタロシアン)、 $7.0^\circ$ 、 $15.6^\circ$ 、 $23.4^\circ$ 、 $25.5^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(C型チタニルオキシフタロシアン)、 $6.9^\circ$ 、 $15.5^\circ$ 、 $23.4^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシ

3

アニン (m型チタニルオキシフタロシアン)、9. 5°、9. 7°、11. 7°、15. 0°、23. 5°、24. 1°、27. 3° (Y型チタニルオキシフタロシアン) に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 3°、17. 7°、24. 0°、27. 2°、28. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン (γ型チタニルオキシフタロシアン)、9. 0°、14. 2°、23. 9°、27. 1° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン (I型チタニルオキシフタロシアン)、7. 4°、10. 1°、12. 4°、24. 1°、25. 2°、28. 5° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン (ω型チタニルオキシフタロシアン)、7. 4°、11. 0°、17. 9°、20. 1°、26. 5°、29. 0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン (E型チタニルオキシフタロシアン)、7. 5°、22. 4°、24. 4°、25. 4°、26. 2°、27. 2°、28. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9. 2°、13. 1°、20. 7°、26. 2°、27. 1° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 3°、22. 9°、27. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 6°、10. 5°、12. 5°、15. 6°、16. 4°、17. 7°、26. 3°、28. 9°、30. 5°、32. 0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 3°、15. 2°、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、13. 1°、20. 6°、26. 1°、27. 0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6. 7°、7. 4°、10. 2°、12. 6°、15. 2°、16. 0°、17. 1°、18. 2°、22. 4°、23. 2°、24. 2°、25. 2°、28. 5° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、27. 3° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6. 8°、27. 3° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 4°、11. 0°、17. 9°、20. 1°、26. 4°、29. 0° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6. 8°、9. 7°、15. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9. 50

4

10

20

30

40

50

2°、11. 6°、13. 0°、24. 1°、26. 2°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9. 1°、12. 2°、16. 3°、26. 9° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 4°、9. 2°、10. 4°、11. 6°、13. 0°、14. 3°、15. 0°、15. 5°、23. 4°、24. 1°、26. 2°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9. 5°、24. 1°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 2°、14. 2°、24. 0°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、4. 8°、9. 6°、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6. 5°、14. 5°、23. 8° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 0°、9. 1°、14. 1°、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6. 8°、14. 9°、24. 8°、26. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 5°、27. 3° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、21. 6°、28. 0° に主要のX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9. 6°、27. 2° に主要のX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 3°、19. 4°、21. 5°、23. 8° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、10. 5°、12. 6°、15. 0°、26. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、8. 5°、13. 6°、17. 1°、18. 0°、23. 9°、27. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、8. 9°、11. 4°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 5°、22. 5°、28. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6. 8°、26. 1°、27. 1° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、8. 4° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7. 6°、10. 3°、12. 7°、16. 3°、22. 7°、24. 3°、25. 5°、28. 6° に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6. 8°、7. 4°、15. 0°、24. 7°、26. 2°、27. 2° に主要のピークを示すX線回折スペクトル

ルを有するチタニルオキシフタロシアニン、または明瞭なピークを有していないアモルファス型であるチタニルオキシフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項5】 請求項2におけるフタロシアニン類が銅フタロシアニン類であり、該銅フタロシアニンのCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $7.0^\circ$ 、 $9.2^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $21.3^\circ$ 、 $23.8^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $28.0^\circ$ 、 $30.5^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン( $\beta$ 型銅フタロシアニン)、 $7.6^\circ$ 、 $9.1^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $17.4^\circ$ 、 $20.4^\circ$ 、 $21.2^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $26.5^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 、 $29.5^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン( $\epsilon$ 型銅フタロシアニン)、 $7.0^\circ$ 、 $9.8^\circ$ 、 $15.8^\circ$ 、 $24.9^\circ$ 、 $26.7^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン( $\alpha$ 型銅フタロシアニン)、 $7.0^\circ$ 、 $7.7^\circ$ 、 $9.2^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】 請求項2におけるフタロシアニン類がクロロアルミニウムフタロシアニン類であり、該クロロアルミニウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $7.0^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニン、 $6.7^\circ$ 、 $11.2^\circ$ 、 $16.7^\circ$ 、 $25.6^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニン、 $25.5^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニンまたは、 $6.5^\circ$ 、 $11.1^\circ$ 、 $13.7^\circ$ 、 $17.0^\circ$ 、 $22.0^\circ$ 、 $23.0^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $25.7^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項7】 請求項2におけるフタロシアニン類がクロロインジウムフタロシアニンであり、該クロロインジウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $7.4^\circ$ 、 $16.7^\circ$ 、 $27.8^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロインジウムフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項8】 請求項2におけるフタロシアニン類がバナジルオキシフタロシアニンであり、該バナジルオキシフタロシアニンのCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $9.3^\circ$ 、 $10.7^\circ$ 、 $13.1^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $15.7^\circ$ 、 $16.1^\circ$ 、 $20.7^\circ$ 、 $23.3^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $2$

$7.1^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、 $7.5^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $27.7^\circ$ 、 $28.6^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、 $14.3^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.3^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、 $7.4^\circ$ 、 $10.3^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $17.8^\circ$ 、 $18.5^\circ$ 、 $22.4^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.4^\circ$ 、 $27.2^\circ$ 、 $28.6^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、または明瞭なピークを有していないアモルファス型であるバナジルオキシフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項9】 請求項2におけるフタロシアニン類がクロロガリウムフタロシアニン類であり、該クロロガリウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 、 $28.3^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、 $11.0^\circ$ 、 $13.5^\circ$ 、 $27.1^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、 $6.8^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $23.6^\circ$ 、 $26.9^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、または $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 $17.6^\circ$ 、 $27.4^\circ$ 、 $28.8^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項10】 請求項2におけるフタロシアニン類がヒドロキシガリウムフタロシアニンであり、該ヒドロキシガリウムフタロシアニンのCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )が、 $7.5^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $12.5^\circ$ 、 $16.3^\circ$ 、 $18.6^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 、 $28.3^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、 $7.7^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $25.1^\circ$ 、 $26.6^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、 $7.9^\circ$ 、 $16.5^\circ$ 、 $24.4^\circ$ 、 $27.6^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、 $7.0^\circ$ 、 $7.5^\circ$ 、 $10.5^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $12.7^\circ$ 、 $17.3^\circ$ 、 $18.1^\circ$ 、 $24.5^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $27.1^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、 $6.8^\circ$ 、 $12.8^\circ$ 、 $15.8^\circ$ 、 $26.0^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンまたは、 $7.4^\circ$ 、 $9.9^\circ$ 、 $25.0^\circ$ 、 $26.2^\circ$ 、 $28.2^\circ$ に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフ

タロシアンニンであることを特徴とする電子写真感光体。  
 【請求項11】 請求項2におけるフタロシアンニン類がジフェノキシゲルマニウムフタロシアンニンであり、該ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニンのC<sub>u</sub>K $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対するブラッグ角(2 $\theta$ ±0.2°)が、9.0°、11.2°、17.1°、18.1°、20.9°、22.7°、25.8°、29.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するジフェノキシゲルマニウムフタロシアンニンであることを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性支持体上にフタロシアンニン類を電荷発生物質として、エナミン化合物を電荷輸送物質として用いた電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式の利用は複写機分野に限らず印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルム等の従来では写真技術が使われていた分野へ広がり、またレーザーやLED、CRTを光源とする高速プリンターへの応用も検討されている。また最近では光導電性材料の電子写真感光体以外の用途、例えば静電記録素子、センサー材料、EL素子等への応用も検討され始めた。従って光導電性材料及びそれを用いた電子写真感光体に対する要求も高度で幅広いものになりつつある。これまで電子写真方式の感光体としては無機系の光導電性物質、例えばセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、シリコンなどが知られており、広く研究され、かつ実用化されている。これらの無機物質は多くの長所を持っているのと同時に、種々の欠点をも有している。例えばセレンには製造条件が難しく、熱や機械的衝撃で結晶化しやすいという欠点があり、硫化カドミウムや酸化亜鉛は耐湿性、耐久性に難がある。シリコンについては帯電性の不足や製造上の困難さが指摘されている。更に、セレンや硫化カドミウムには毒性の問題もある。

【0003】これに対し、有機系の光導電性物質は成膜性がよく、可撓性も優れていて、軽量であり、透明性もよく、適当な増感方法により広範囲の波長域に対する感光体の設計が容易であるなどの利点を有していることから、次第にその実用化が注目を浴びている。

【0004】ところで、電子写真技術に於て使用される感光体は、一般的に基本的な性質として次のような事が要求される。即ち、(1)暗所におけるコロナ放電に対して帯電性が高いこと、(2)得られた帯電電荷の暗所での漏洩(暗減衰)が少ないこと、(3)光の照射によって帯電電荷の散逸(光減衰)が速やかであること、(4)光照射後の残留電荷が少ないことなどである。

【0005】しかしながら、今日まで有機系光導電性物質としてポリビニルカルバゾールを始めとする光導電性

ポリマーに関して多くの研究がなされてきたが、これらは必ずしも皮膜性、可撓性、接着性が十分でなく、又上述の感光体としての基本的な性質を十分に具備しているとはいえない。

【0006】一方、有機系の低分子光導電性化合物については、感光体形成に用いる結着剤などを選択することにより、皮膜性や接着性、可撓性など機械的強度に優れた感光体を得ることができ得るものの、高感度の特性を保持し得るのに適した化合物を見出すことは困難である。

【0007】このような点を改良するために電荷発生機能と電荷輸送機能とを異なる物質に分担させ、より高感度の特性を有する有機感光体が開発されている。機能分離型と称されているこのような感光体の特徴はそれぞれの機能に適した材料を広い範囲から選択できることであり、任意の性能を有する感光体を容易に作製し得ることから多くの研究が進められてきた。

【0008】このうち、電荷発生機能を担当する物質としては、フタロシアンニン顔料、スクエアリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料等の多種の物質が検討され、中でもアゾ顔料は多様な分子構造が可能であり、また、高い電荷発生効率が期待できることから広く研究され、実用化も進んでいる。しかしながら、このアゾ顔料においては、分子構造と電荷発生効率の関係はいまだに明らかになっていない。膨大な合成研究を積み重ねて、最適の構造を探索しているのが実情であるが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0009】また、近年従来の白色光のかわりにレーザー光を光源として、高速化、高画質化、ノンインパクト化を長所としたレーザービームプリンター等が、情報処理システムの進歩と相まって広く普及するに至り、その要求に耐えうる材料の開発が要望されている。特にレーザー光の中でも近年コンパクトディスク、光ディスク等への応用が増大し技術進歩が著しい半導体レーザーはコンパクトでかつ信頼性の高い光源材料としてプリンター分野でも積極的に応用されたきた。この場合該光源の波長は780nm前後であることから、780nm前後の長波長光に対して高感度な特性を有する感光体の開発が強く望まれている。その中で、特に近赤外領域に光吸収を有するフタロシアンニンを使用した感光体の開発が盛んに行われている。しかし、未だ十分満足するものは得られていない。

【0010】一方、電荷輸送機能を担当する物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。正孔輸送物質としてはヒドラゾン化合物やスチルベン化合物など、電子輸送性物質としては2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、ジフェノキノン誘導体など多種の物質が検討され、実用化も進んでいるが、こちらも膨大な合成研究を積み重ねて最適の構造を探索しているのが実情である。

事実、これまでに多くの改良がなされてきたが、先に掲げた感光体として求められている基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは、未だ得られていない。

【0011】以上述べたように電子写真感光体の作製には種々の改良が成されてきたが、先に掲げた感光体として要求される基本的な性質や高い耐久性などの要求を十分に満足するものは未だ得られていないのが現状である。

【0012】

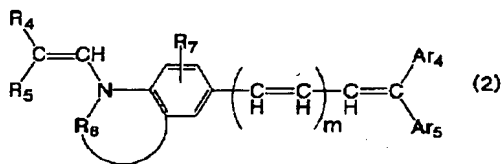
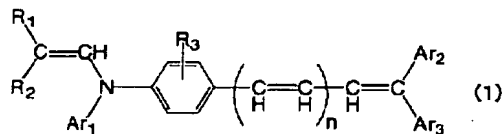
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度かつ繰り返し使用しても安定な性能を発揮できる最適な電子写真感光体を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく研究を行った結果本発明に至った。すなわち、本発明は導電性支持体上に電荷発生物質と電荷輸送物質を含む感光層を有する電子写真感光体において、電荷発生物質がフタロシアニン類、電荷輸送物質が下記一般式(1)、(2)で示されるエナミン化合物の少なくとも一つであることを特徴とするものである。

【0014】

【化2】



【0015】一般式(1)、(2)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ はそれぞれ置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、複素環を示し、 $R_3$ 、 $R_7$ は水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基を示す。 $n$ 、 $m$ は0~2の整数を示す。 $Ar_1$ は置換基を有していてもよいアルキル基、アラールキル基、アリール基、複素環を示す。 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ はそれぞれ水素原子、置換基を有していてもよいアリール基、複素環を示す。また、 $R_6$ は窒素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表す。

【0016】 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ の具体例としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、フリル基、チエニル基等の複素環を挙げることができる。また、 $R_3$ 、 $R_7$ は置換基を有していてもよく、その具体例としては上述のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を挙げることが

(6)

特開平10-69107

10

できる。

【0017】また、 $Ar_1$ の具体例としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、ベンジル基、 $\alpha$ -ナフチルメチル基等のアラールキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、フリル基、チエニル基等の複素環を挙げることができる。また、 $Ar_1$ は置換基を有していてもよく、その具体例としては上述のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を挙げることができる。

【0018】また、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ の具体例としては、水素原子、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、フリル基、チエニル基等の複素環を挙げることができる。また、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ は置換基を有していてもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、上述のアリール基を挙げることができる。

【0019】また、 $R_1$ 、 $R_2$ の具体例としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を挙げることができる。また、 $R_3$ 、 $R_7$ は置換基を有していてもよく、上述のアルキル基、上述のハロゲン原子を挙げることができる。

【0020】また、 $R_6$ 、及び窒素原子等から形成される環の具体例としては、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、テトラヒドロキノリン環等を挙げることができる。また、 $R_6$ 、及び窒素原子等から形成される環は置換基を有していてもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フッ素、塩素等のハロゲン原子を挙げることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明にかかわる一般式(1)、(2)で示される電荷輸送物質の具体例としては、例えば次のA-01~47に示す構造式を有するものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

【化3】

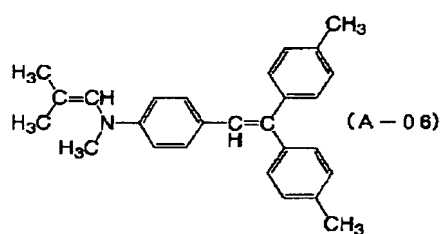
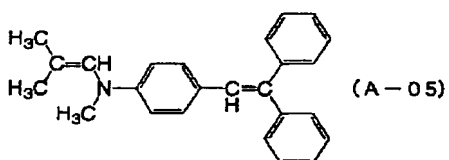
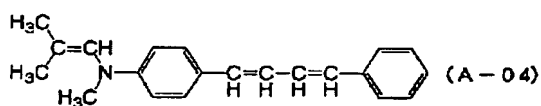
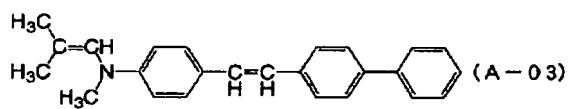
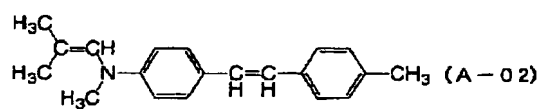
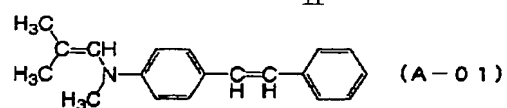
40

50

(7)

特開平10-69107

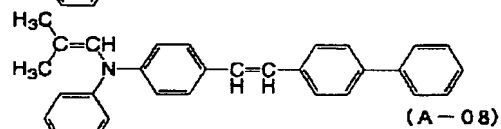
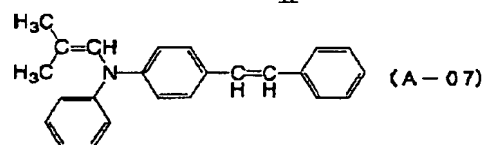
11



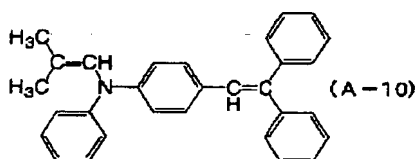
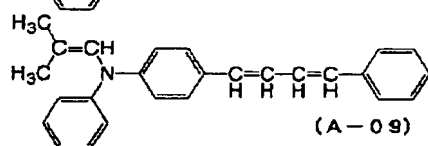
[0023]

[化4]

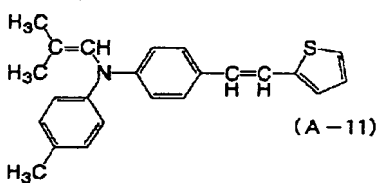
12



10



20



[0024]

[化5]

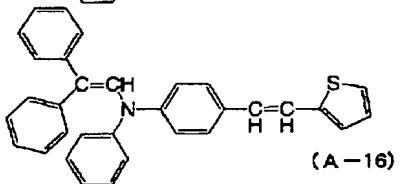
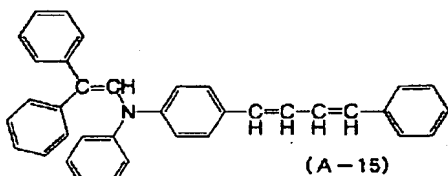
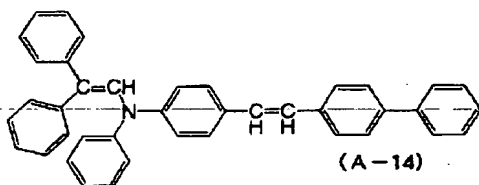
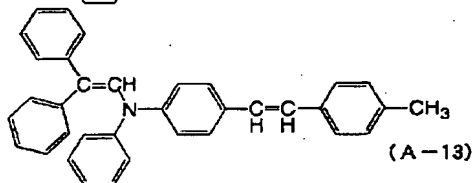
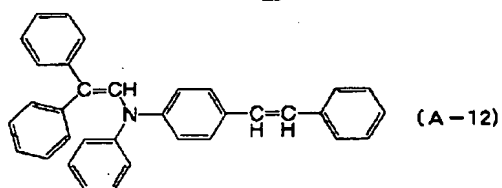


(8)

特開平10-69107

13

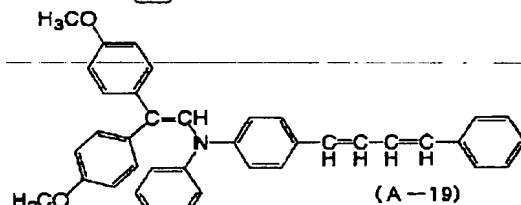
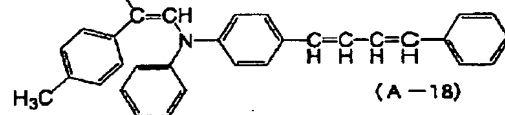
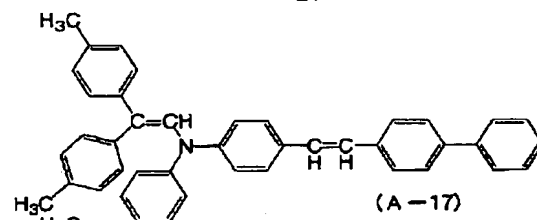
14



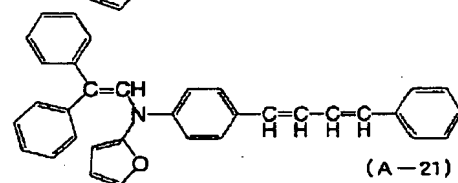
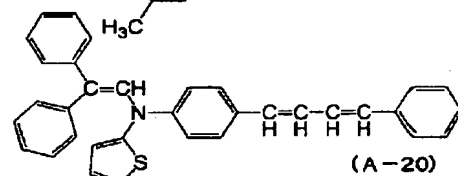
[0025]

[化6]

10



20

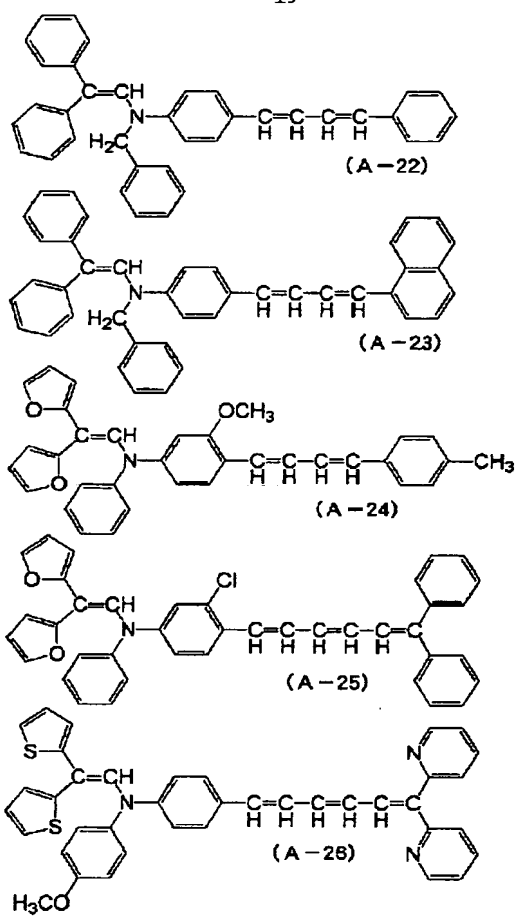


30

[0026]

[化7]

15



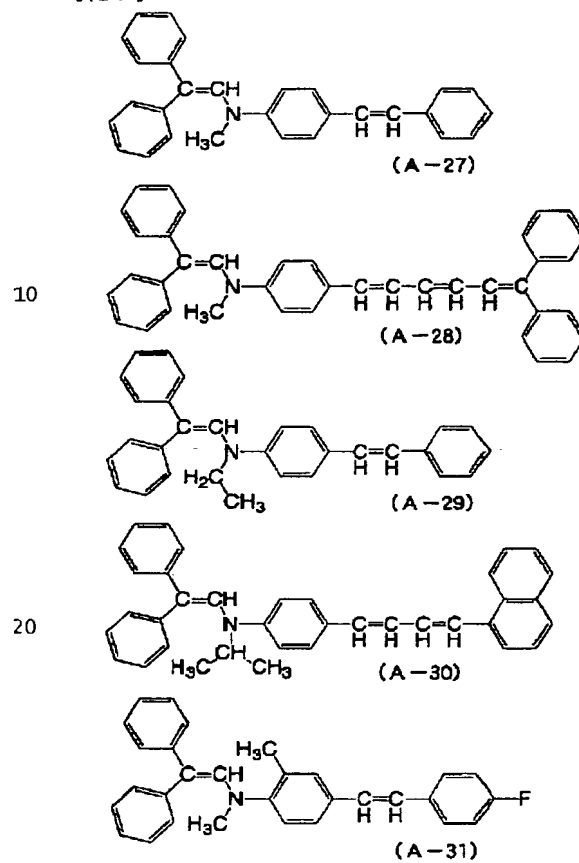
【0027】

(9)

特開平10-69107

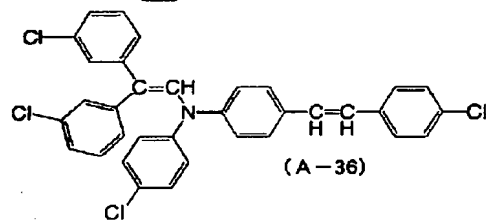
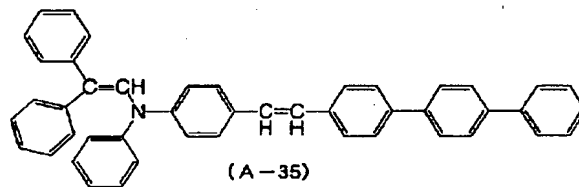
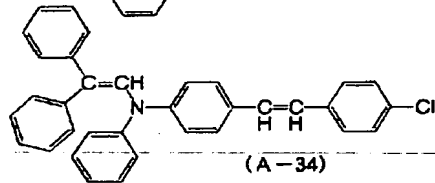
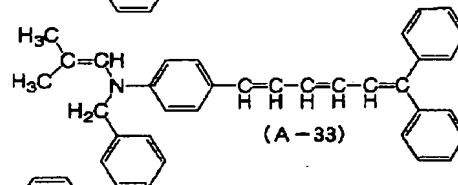
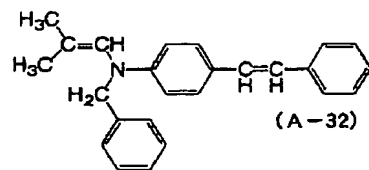
16

【化8】



【0028】

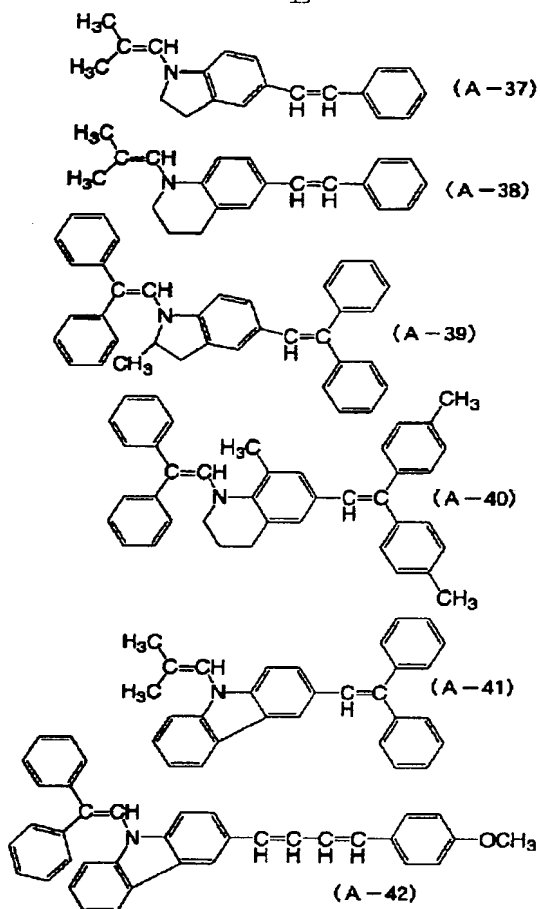
【化9】



[0029]

[化10]

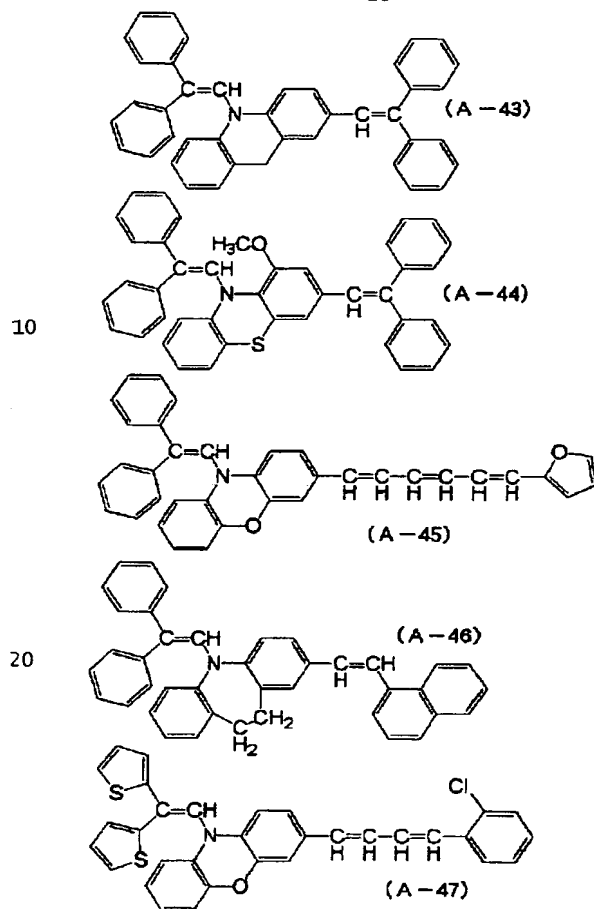
19



【0030】

【化11】

20



【0031】本発明において使用するフタロシアニン類

30 としては、それ自体公知のフタロシアニン及びその誘導

体のいずれでも使用でき、具体的には、無金属フタロシ

アニン類、チタニルオキシフタロシアニン類、銅フタロ

シアニン類、アルミニウムフタロシアニン類、ジフェノ

キシゲルマニウムフタロシアニン類、ゲルマニウムフタ

ロシアニン類、ガリウムフタロシアニン類、クロロガリ

ウムフタロシアニン類、ブロモガリウムフタロシアニン

類、クロロインジウムフタロシアニン類、プロモインジ

ウムフタロシアニン類、ヨードインジウムフタロシアニ

40 ン類、マグネシウムフタロシアニン類、クロロアルミニ

ウムフタロシアニン類、プロモアルミニウムフタロシア

ニン類、スズフタロシアニン類、ジクロロスズフタロシ

アニン類、バナジルオキシフタロシアニン類、亜鉛フタ

ロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、ニッケルフ

タロシアニン類、ヒドロキシガリウムフタロシアニン

類、ジヒドロキシガリウムフタロシアニン類、バリウム

フタロシアニン類、ベリリウムフタロシアニン類、カド

ミウムフタロシアニン類、クロロコバルトフタロシアニ

ン類、ジクロロチタニルフタロシアニン類、鉄フタロシ

アニン類、シリコンフタロシアニン類、鉛フタロシアニ

50 ン類、白金フタロシアニン類、無金属ナフタロシアニン

類、アルミニウムナフタロシアニン類、チタニルオキシナフタロシアニン類、ルテニウムフタロシアニン、パラジウムフタロシアニン等が挙げられる。特にその中でも無金属フタロシアニン、チタニルオキシフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、バナジルオキシフタロシアニン、ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニンが本発明では好ましく用いられる。

【0032】また、フタロシアニン類は結晶多型の化合物として知られ、各種結晶型のフタロシアニン類が見出されている。これらの結晶型や製造方法に関する記述として、無金属フタロシアニンは、特公昭49-4338号公報、特開昭58-182639号公報、特開昭60-19151号公報、特開昭62-47054号公報、特開昭62-143058号公報、特開昭63-286857号公報、特開平1-138563号公報、特開平1-230581号公報、特開平2-233769号公報、さらにはJ. Phys. Chem. 72, 3230 (1968) に、チタニルオキシフタロシアニンは、特開昭61-217050号公報、特開昭62-67094号公報、特開昭62-229253号公報、特開昭63-364号公報、特開昭63-365号公報、特開昭63-366号公報、特開昭63-37163号公報、特開昭63-80263号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報、特開昭63-218768号公報、特開昭64-17066号公報、特開平1-123868号公報、特開平1-138562号公報、特開平1-153757号公報、特開平1-172459号公報、特開平1-172462号公報、特開平1-189200号公報、特開平1-204969号公報、特開平1-207755号公報、特開平1-299874号公報、特開平2-8256号公報、特開平2-99969号公報、特開平2-131243号公報、特開平2-165156号公報、特開平2-165157号公報、特開平2-215866号公報、特開平2-267563号公報、特開平2-297560号公報、特開平3-35064号公報、特開平3-54264号公報、特開平3-84068号公報、特開平3-94264号公報、特開平3-100658号公報、特開平100659号公報、特開平3-123359号公報、特開平3-199268号公報、特開平3-200790号公報、特開平3-269064号公報、特開平4-145166号公報、特開平4-145167号公報、特開平4-153273号公報、特開平4-159373号公報、特開平4-179964号公報、特開平5-202309号公報、特開平5-279592号公報、特開平5-289380号公報、特開平6-336554号公報、特開平7-82503号公

報、特開平7-82505号公報、さらには特開平8-110649号公報に、銅フタロシアニンは、特公昭52-1667号公報、特開昭51-108847号公報、特開昭55-60958号公報、さらには $\gamma$ 型、 $\pi$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\rho$ 型等が知られている。クロロアルミニウムフタロシアニンは、特開昭58-158649号公報、特開昭62-133462号公報、特開昭62-163060号公報、特開昭63-43155号公報、さらには特開昭64-70762号公報に、クロロインジウムフタロシアニンは特開昭59-44054号公報、特開昭60-59355号公報、特開昭61-45249号公報、さらには特開平7-13375号公報に、バナジルオキシフタロシアニンは、特開昭63-18361号公報、特開平1-204968号公報、特開平268763号公報、特開平3-269063号公報、さらには特開平7-247442号公報に、ジフェノキシフタロシアニンは、特開平4-360150号公報に、クロロガリウムフタロシアニンは、特開平5-194523号公報、さらには特開平7-102183号公報に、ヒドロキシガリウムフタロシアニンは、特開平5-263007号公報、さらには特開平7-53892号公報に記載されているものを挙げることができる。

【0033】本発明においては、中でもCuK $\alpha$ 1.541 $\text{\AA}$ のX線に対し次のブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )を有するものが特に好ましく用いられる。

無金属フタロシアニン

7.6 $^\circ$ 、9.2 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.4 $^\circ$ 、20.4 $^\circ$ 、20.9 $^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン( $\tau$ 型無金属フタロシアニン)、7.5 $^\circ$ 、9.1 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.3 $^\circ$ 、20.3 $^\circ$ 、20.8 $^\circ$ 、21.4 $^\circ$ 、27.4 $^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン( $\tau'$ -無金属フタロシアニン)、7.6 $^\circ$ 、9.2 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.4 $^\circ$ 、28.5 $^\circ$ あるいは7.6 $^\circ$ 、9.2 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.4 $^\circ$ 、21.5 $^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン( $\eta$ 型無金属フタロシアニン)、7.5 $^\circ$ 、9.1 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.3 $^\circ$ 、20.3 $^\circ$ 、20.8 $^\circ$ 、21.4 $^\circ$ 、27.4 $^\circ$ あるいは7.5 $^\circ$ 、9.1 $^\circ$ 、16.8 $^\circ$ 、17.3 $^\circ$ 、20.3 $^\circ$ 、20.8 $^\circ$ 、21.4 $^\circ$ 、22.1 $^\circ$ 、27.4 $^\circ$ 、28.5 $^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン( $\eta'$ 型無金属フタロシアニン)、7.7 $^\circ$ 、9.3 $^\circ$ 、16.9 $^\circ$ 、22.4 $^\circ$ 、28.8 $^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、6.7 $^\circ$ に主要なピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、15.2 $^\circ$ を中心に13.5 $^\circ$ にショルダーを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアニン、26.8 $^\circ$ を中心に24.8 $^\circ$ にショ

ルターを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、6.7°、8.7°、15.1°、17.7°、23.8°、26.1°、27.4°、30.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、6.7°、7.2°、13.4°、14.5°、15.2°、16.0°、20.2°、21.7°、24.0°、24.8°、24.8°、26.6°、27.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、6.6°、13.4°、14.5°、20.2°、24.8°、26.6°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、6.7°、7.3°、13.5°、14.9°、15.9°、16.7°、24.7°、26.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン、または7.4°、9.0°、16.5°、17.2°、22.1°、23.8°、27.0°、28.4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する無金属フタロシアン。

【0034】チタニルオキシフタロシアン

7.5°、12.3°、16.3°、25.3°、28.7°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(α型チタニルオキシフタロシアン)、9.3°、10.6°、13.2°、15.1°、15.7°、16.1°、20.8°、23.3°、26.3°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(β型チタニルオキシフタロシアン)、7.0°、15.6°、23.4°、25.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(C型チタニルオキシフタロシアン)、6.9°、15.5°、23.4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(m型チタニルオキシフタロシアン)、9.5°、9.7°、11.7°、15.0°、23.5°、24.1°、27.3°(Y型チタニルオキシフタロシアン)に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7.3°、17.7°、24.0°、27.2°、28.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(γ型チタニルオキシフタロシアン)、9.0°、14.2°、23.9°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(I型チタニルオキシフタロシアン)、7.4°、10.1°、12.4°、24.1°、25.2°、28.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン(ω型チタニルオキシフタロシアン)、7.4°、11.0°、17.9°、20.1°、26.5°、29.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトル

ルを有するチタニルオキシフタロシアン(E型チタニルオキシフタロシアン)、7.5°、22.4°、24.4°、25.4°、26.2°、27.2°、28.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9.2°、13.1°、20.7°、26.2°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7.3°、22.9°、27.4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7.6°、10.5°、12.5°、15.6°、16.4°、17.7°、26.3°、28.9°、30.5°、32.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、26.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7.3°、15.2°、26.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、13.1°、20.6°、26.1°、27.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6.7°、7.4°、10.2°、12.6°、15.2°、16.0°、17.1°、18.2°、22.4°、23.2°、24.2°、25.2°、28.5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、27.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6.8°、27.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7.4°、11.0°、17.9°、20.1°、26.4°、29.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6.8°、9.7°、15.4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9.2°、11.6°、13.0°、24.1°、26.2°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9.1°、12.2°、16.3°、26.9°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7.4°、9.2°、10.4°、11.6°、13.0°、14.3°、15.0°、15.5°、23.4°、24.1°、26.2°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、9.5°、24.1°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、7.2°、14.2°、24.0°、27.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、4.8°、9.6°、26.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアン、6.5°、14.5°、23.8°に主要の

ピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7. 0°、9. 1°、14. 1°、26. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6. 8°、14. 9°、24. 8°、26. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7. 5°、27. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、21. 6°、28. 0°に主要のX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、9. 6°、27. 2°に主要のX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7. 3°、19. 4°、21. 5°、23. 8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、10. 5°、12. 6°、15. 0°、26. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、8. 5°、13. 6°、17. 1°、18. 0°、23. 9°、27. 4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、8. 9°、11. 4°、27. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン7. 5°、22. 5°、28. 6°に主要のピークを有するX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6. 8°、26. 1°、27. 1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、8. 4°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、7. 6°、10. 3°、12. 7°、16. 3°、22. 7°、24. 3°、25. 5°、28. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、6. 8°、7. 4°、15. 0°、24. 7°、26. 2°、27. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するチタニルオキシフタロシアニン、または明瞭なピークを有していないアモルファス型であるチタニルオキシフタロシアニン。

#### 【0035】銅フタロシアニン

7. 0°、9. 2°、12. 5°、16. 8°、18. 6°、21. 3°、23. 8°、26. 2°、28. 0°、30. 5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン(β型銅フタロシアニン)、7. 6°、9. 1°、14. 2°、17. 4°、20. 4°、21. 2°、23. 0°、26. 5°、27. 2°、29. 5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン(ε型銅フタロシアニン)、7. 0°、9. 8°、15. 8°、24. 9°、26. 7°、27. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシアニン(α型銅フタロシアニン)、7. 0°、7. 7°、9. 2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有する銅フタロシア

ニン。

#### 【0036】クロロアルミニウムフタロシアニン

7. 0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニン、6. 7°、11. 2°、16. 7°、25. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニン、25. 5°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニンまたは、6. 5°、11. 1°、13. 7°、17. 0°、22. 0°、23. 0°、24. 1°、25. 7°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロアルミニウムフタロシアニン。

#### 【0037】クロロインジウムフタロシアニン

7. 4°、16. 7°、27. 8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロインジウムフタロシアニン。

#### 【0038】バナジルオキシフタロシアニン

9. 3°、10. 7°、13. 1°、15. 1°、15. 7°、16. 1°、20. 7°、23. 3°、26. 2°、27. 1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、7. 5°、24. 2°、27. 7°、28. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、14. 3°、18. 0°、24. 1°、27. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、7. 4°、10. 3°、12. 6°、16. 3°、17. 8°、18. 5°、22. 4°、24. 2°、25. 4°、27. 2°、28. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するバナジルオキシフタロシアニン、または明瞭なピークを有していないアモルファス型であるバナジルオキシフタロシアニン。

#### 【0039】クロロガリウムフタロシアニン

7. 4°、16. 6°、25. 5°、28. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、11. 0°、13. 5°、27. 1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、6. 8°、17. 3°、23. 6°、26. 9°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン、または8. 7~9. 2°、17. 6°、27. 4°、28. 8°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するクロロガリウムフタロシアニン。

#### 【0040】ヒドロキシガリウムフタロシアニン

7. 5°、9. 9°、12. 5°、16. 3°、18. 6°、25. 1°、28. 3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、7. 7°、16. 5°、25. 1°、26. 6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、7. 9°、16. 5

°、24.4°、27.6°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、7.0°、7.5°、10.5°、11.7°、12.7°、17.3°、18.1°、24.5°、26.2°、27.1°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン、6.8°、12.8°、15.8°、26.0°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニンまたは、7.4°、9.9°、25.0°、26.2°、28.2°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン。

【0041】ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン9.0°、11.2°、17.1°、18.1°、20.9°、22.7°、25.8°、29.3°に主要のピークを示すX線回折スペクトルを有するジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン。

【0042】一般的にフタロシアニンの製造法としては、フタロジニトリルと金属塩化物、またはアルコキシ金属とを加熱溶融または有機溶媒存在下で加熱するフタロジニトリル法、無水フタル酸を尿素及び金属塩化物と加熱溶融または有機溶媒存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、あるいはジリチウムフタロシアニンと金属塩を反応させる方法等があるが、これらに限定されるものではない。また、反応に用いる有機溶媒としては、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルナフタレン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、N-メチル-2-ピロリドン、ジクロロトルエン等の反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。

【0043】上述の方法によって得たフタロシアニン化合物を、酸、アルカリ、アセトン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、キノリン、スルホラン、 $\alpha$ -クロロナフタレン、トルエン、キシレン、ジオキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、N、N'-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等により精製して電子写真用途に用い得る高純度のフタロシアニン化合物が得られる。精製法としては、洗浄法、再結晶法、ソックスレー等の抽出法、及び熱懸濁法、昇華法等がある。また、精製方法はこれらに限定されるものではなく、未反応物や反応副生成物を取り除く作業であればいずれでもよい。

【0044】次に本発明における合成例をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0045】合成例1 チタニルオキシフタロシアニン( $\beta$ 型)の合成

1、3-ジイミノイソインドリン25.5g、チタン

テトラ-n-ブトキシド15.0gを1-クロロナフタレン180mlに溶かし、油浴上180℃で加熱攪拌。5時間後、析出した結晶を濾取し、トルエン、アセトンで順次洗浄し、乾燥してチタニルオキシフタロシアニンの結晶を21.4g得た。この化合物のIRスペクトルを図1に、X線回折スペクトルを図2に示す。

【0046】合成例2 チタニルオキシフタロシアニン(アモルファス)の合成

合成例1で得たチタニルオキシフタロシアニン3.0gを約0℃に冷却した濃硫酸150mlにゆっくりと加えて溶解させた。この溶液を冷却した氷水1.2lにゆっくりと注ぎ込み結晶を析出させた。結晶を濾取し、中性になるまで水で洗浄し、乾燥してアモルファスのチタニルフタロシアニンを2.6g得た。この化合物のIRスペクトルは図2と同様のピークを示し、X線回折スペクトルは図3に示す。これらより、この操作によって化合物を分解させることなく、結晶型のみを変換させていることが確認できた。

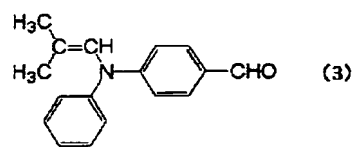
【0047】合成例3 チタニルオキシフタロシアニン(Y型)の合成

合成例2で得たアモルファスのチタニルフタロシアニン2.0g、水28.0g、クロロベンゼン6.0gを50℃で加熱攪拌した。1時間後、室温まで冷却し、結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。乾燥してY型チタニルフタロシアニン1.7gを得た。この化合物のX線回折スペクトルを図4に示す。

【0048】以下同様の手法で合成したフタロシアニン類、及びそのX線回折スペクトルを示す。m型チタニルオキシフタロシアニン(図5)、ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニン(図6)。

【0049】

【化12】

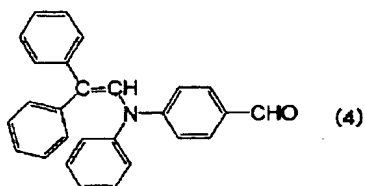


【0050】合成例4 例示化合物A-10の合成  
ジエチル ベンゾヒドリルフォスフォネート3.35g、上記に示すアルデヒド化合物(3)2.51gをN、N'-ジメチルホルムアミド(DMF)20mlに溶かし、室温で攪拌下、カリウムt-ブトキシド1.68gをゆっくりと加えた。1時間後、反応液を水300ml、酢酸エチル200mlに注ぎ込み、有機層を分離した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、例示化合物A-10を2.3g得た。融点85.0~88.0℃。

【0051】

【化13】





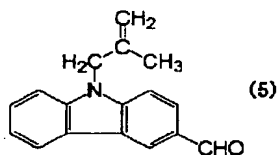
(4)

【0052】合成例5 例示化合物A-14の合成  
4-クロロメチルビフェニル3.04g、トリエチル  
フォスファイト2.50gを140℃で加熱撹拌した。7  
時間後、室温まで冷却し、上記に示すアルデヒド化合物  
(4) 3.75g、DMF 70mlを加えた。室温で撹  
拌下、ナトリウムメチラート(28%、メタノール溶  
液) 3.93gを滴下し、同温で1時間撹拌を続けた。  
次いで、反応液を400mlの氷水へ注ぎ込み、結晶を  
析出させた。結晶をガラスフィルターで濾取し、水、イ  
ソプロピルアルコールで洗浄した。得た粗結晶をメチル  
セロソルブで再結晶し、例示化合物A-14を得た。融  
点162.4~163.6℃。

【0053】合成例6 例示化合物A-15の合成  
シンナミルブロミド2.57g、トリエチルフォスファ  
イト2.17gを120℃で加熱撹拌した。5時間後、  
反応液を室温まで冷却し、減圧蒸留により、トリエチル  
シンナミルフォスフォネートを2.38g得た。上述  
によって得たトリエチルシンナミルフォスフォネート  
2.28g、上記に示すアルデヒド化合物(4) 2.8  
1gをDMF 35mlに溶かし、室温で撹拌下、ナトリ  
ウムメチラート2.18g(28%、メタノール溶液)  
を滴下した。1時間後、反応液を300mlの氷水に注  
ぎ込み、結晶を析出させた。結晶をガラスフィルターで  
濾取し、水、エタノールで洗浄した。得た粗結晶をメチ  
ルセロソルブで再結晶し、例示化合物A-15を2.9  
5g得た。融点156.0~157.1℃。

【0054】

【化14】



(5)

【0055】合成例7 例示化合物A-41の合成  
ジエチルベンズヒドリルフォスフォネート3.34  
g、上記に示すアルデヒド化合物(5) 2.49gをD  
MF 15mlに溶かし、室温で撹拌下、カリウムt-ブ  
トキシド2.24gをゆっくりと加えた。3時間後、反  
応液を水300ml、酢酸エチル200mlに注ぎ込  
み、有機層を分離した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し、  
減圧下、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロ  
マトグラフィーで精製し、例示化合物A-41を3.7  
0g得た。オイル状。

【0056】感光体の形態としては種々のものが知られ

ているが、そのいずれにも用いることができる。例え  
ば、導電性支持体上に電荷発生物質、電荷輸送物質、お  
よびフィルム形成性結着剤樹脂からなる感光層を設けた  
ものがある。また、導電性支持体上に、電荷発生物質と  
結着剤樹脂からなる電荷発生層と、電荷輸送物質と結着  
剤樹脂からなる電荷輸送層を設けた積層型の感光体も知  
られている。電荷発生層と電荷輸送層はどちらが上層と  
なっても構わない。また、必要に応じて導電性支持体と  
感光層の間に下引き層を、感光体表面にオーバーコート  
層を、積層型感光体の場合は電荷発生層と電荷輸送層と  
の間に中間層を設けることもできる。本発明の化合物を  
用いて感光体を作製する支持体としては金属製ドラム、  
金属板、導電性加工を施した紙、プラスチックフィルムの  
シート状、ドラム状あるいはベルト状の支持体等が使用  
される。

【0057】それらの支持体上へ感光層を形成するため  
に用いるフィルム形成性結着剤樹脂としては利用分野に  
応じて種々のものがあげられる。例えば複写用感光体の  
用途ではポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹  
脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢ビ・  
クロトン酸共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェ  
ニレンオキサイド樹脂、ポリアリレート樹脂、アルキッ  
ド樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノキシ樹  
脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリスチレン樹  
脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹  
脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂等は感光体  
としての電位特性に優れている。又、これらの樹脂は、  
単独あるいは共重合体として1種又は2種以上を混合し  
て用いることができる。これら結着剤樹脂の光導電性化  
合物に対して加える量は、20~1000重量%が好ま  
しく、50~500重量%がより好ましい。

【0058】積層型感光体の場合、電荷発生層に含有さ  
れるこれらの樹脂は、電荷発生物質に対して10~50  
0重量%が好ましく、50~150重量%がより好まし  
い。樹脂の比率が高くなりすぎると電荷発生効率が低下  
し、また樹脂の比率が低くなりすぎると成膜性に問題が  
生じる。また、電荷輸送層に含有されるこれらの樹脂  
は、電荷輸送物質に対して20~1000重量%が好ま  
しく、50~500重量%がより好ましい。樹脂の比率  
が高すぎると感度が低下し、また、樹脂の比率が低くな  
りすぎると繰り返し特性の悪化や塗膜の欠損を招くおそ  
れがある。

【0059】これらの樹脂の中には、引っ張り、曲げ、  
圧縮等の機械的強度に弱いものがある。この性質を改良  
するために、可塑性を与える物質を加えることができ  
る。具体的には、フタル酸エステル(例えばDOP、D  
BP等)、リン酸エステル(例えばTCP、TOP  
等)、セバシン酸エステル、アジピン酸エステル、ニト  
リルゴム、塩素化炭化水素等が挙げられる。これらの物  
質は、必要以上に添加すると電子写真特性の悪影響を及

ばすので、その割合は結着剤樹脂に対し20%以下が好ましい。

【0060】その他、感光体中への添加物として酸化防止剤やカール防止剤等、塗工性の改良のためレベリング剤等を必要に応じて添加することができる。

【0061】一般式(1)、(2)で示されるエナミン化合物は更に他の電荷輸送物質と組み合わせて用いることができる。電荷輸送物質には正孔輸送物質と電子輸送物質がある。前者の例としては、例えば特公昭34-5466号公報等に示されているオキサジアゾール類、特公昭45-555号公報等に示されているトリフェニルメタン類、特公昭52-4188号公報等に示されているピラゾリン類、特公昭55-42380号公報等に示されているヒドラゾン類、特開昭56-123544号公報等に示されているオキサジアゾール類等をあげることができる。一方、電子輸送物質としては、例えばクロラニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシドなどがある。これらの電荷輸送物質は単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0062】また、一般式(1)、(2)で示されるエナミン化合物と電荷移動錯体を形成し、更に増感効果を増大させる増感剤としてある種の電子吸引力性化合物を添加することもできる。この電子吸引力性化合物としては例えば、2,3-ジクロロ-1,4-ナフトキノ、1-ニトロアントラキノ、1-クロロ-5-ニトロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、フェナントレンキノ等々のキノ類、4-ニトロベンズアルデヒド等のアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3,5-ジニトロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テレフタルマロノニトリル、9-アントリルメチリデンマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリル等のシアノ化合物、3-ベンザルフタリド、3-( $\alpha$ -シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、3-( $\alpha$ -シアノ-p-ニトロベンザル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド等のフタリド類等を挙げることができる。

【0063】フタロシアニン類及び一般式(1)、(2)で示されるエナミン化合物は、感光体の形態に応じて種々の添加物質と共に適当な溶剤中に溶解又は分散し、その塗布液を先に述べた導電性支持体上に塗布し、乾燥して感光体を製造することができる。

【0064】塗布溶剤としてはクロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、蟻酸メチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶剤及びアルコール系溶剤等を挙げることができる。これらの溶剤は単独または2種以上の混合溶剤として使用することができる。

【0065】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0066】実施例1

$\pi$ 型無金属フタロシアニン1重量部及びポリエステル樹脂(東洋紡製バイロン220)1重量部をジオキサン100重量部と混合し、ペイントコンディショナー装置でガラスビーズと共に3時間分散した。こうして得た分散液を、アブリケーターにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布して乾燥し、膜厚約0.2 $\mu$ の電荷発生層を形成した。次にエナミン化合物(例示化合物A-02)を、ポリアリレート樹脂(ユニチカ製U-ポリマー)と1:1の重量比で混合し、ジクロロエタンを溶媒として10%の溶液を作り、上記の電荷発生層の上にアブリケーターで塗布して膜厚約20 $\mu$ の電荷輸送層を形成した。

【0067】この様にして作製した積層型感光体について、静電記録試験装置(川口電気製SP-428)を用いて電子写真特性の評価を行なった。

測定条件:印加電圧-6kV、スタティックNo.3(ターンテーブルの回転スピードモード:10m/min)。その結果、帯電電位(V<sub>o</sub>)が-800V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)が1.3ルクス・秒と高感度の値を示した。

【0068】更に同装置を用いて、帯電-除電(除電光:白色光で400ルクス×1秒照射)を1サイクルとする繰返し使用に対する特性評価を行った。5000回での繰返しによる帯電電位の変化を求めたところ、1回目の帯電電位(V<sub>o</sub>)-800Vに対し、5000回目の帯電電位(V<sub>o</sub>)は-790Vであり、繰返しによる電位の低下がなく安定した特性を示した。また、1回目の半減露光量(E<sub>1/2</sub>)1.3ルクス・秒に対して5000回目の半減露光量(E<sub>1/2</sub>)は1.3ルクス・秒と変化がなく優れた特性を示した。

【0069】実施例2~37

実施例1の $\tau$ 型無金属フタロシアニン、例示化合物A-02の代わりに、それぞれ表2、表3に示すフタロシアニン類、エナミン化合物を用いる他は、実施例1と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果を表\*

\* 2、表3に示す。また、実施例1～74で用いている各フタロシアニンの結晶型を表1に示す。

【0070】

【表1】

	CuK $\alpha$ 1.541ÅのX線に対するブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )
$\tau$ 型無金属フタロシアニン	7.6', 9.2', 16.8', 17.4', 20.4', 20.9'
$\eta$ 型無金属フタロシアニン	7.5', 9.1', 16.8', 17.3', 20.3', 20.8', 21.4', 27.4'あるいは 7.5', 9.1', 16.8', 17.3', 20.3', 20.8', 21.4', 22.1', 27.4', 28.5'
$\epsilon$ 型銅フタロシアニン	7.6', 9.1', 14.2', 17.4', 20.4', 21.2', 23.0', 26.5', 27.2', 29.5'
ジ'フェノキシケ'ルニウA7タロシアニン	9.0', 11.2', 17.1', 18.1', 20.9', 22.7', 25.8', 29.3'
Y型チケニルオキシフタロシアニン	9.5', 9.7', 11.7', 15.0', 23.5', 24.1', 27.3'
田型チケニルオキシフタロシアニン	6.9', 15.5', 23.4'
クロア'ルニウA7タロシアニン	6.7', 11.2', 16.7', 25.6'
クロインジ'ウA7タロシアニン	7.4', 16.7', 27.8'
ハ'ナジ'ルオキシフタロシアニン	7.5', 24.2', 27.2', 28.6'
クロカ'リウA7タロシアニン	7.4', 16.6', 25.5', 28.3'
ヒト'ロキシカ'リウA7タロシアニン	7.5', 9.9', 12.5', 16.3', 18.6', 25.1', 28.3'

【0071】

【表2】

実施例	例示化合物		1回目		5000回目	
	フタロシアニン	エナミン化合物	V0 (V)	E1/2 *	V0 (V)	E1/2 *
2	$\pi$ 型無金属フタロシアニン	A-10	-790	1.2	-770	1.2
3	"	A-41	-800	1.2	-790	1.2
4	$\eta$ 型無金属フタロシアニン	A-15	-805	1.3	-790	1.3
5	"	A-28	-790	1.2	-770	1.2
6	ジ'フェノキシカ'カマニウムフタロシアニン	A-09	-795	1.2	-775	1.2
7	"	A-14	-780	1.1	-770	1.1
8	"	A-43	-790	1.2	-770	1.2
9	アミドフアス-チタニルオキシフタロシアニン	A-10	-770	1.0	-750	1.0
10	"	A-14	-790	1.1	-780	1.1
11	"	A-18	-800	1.1	-790	1.1
12	"	A-38	-795	1.0	-775	1.0
13	$\gamma$ 型チタニルオキシフタロシアニン	A-02	-800	0.9	-780	0.9
14	"	A-15	-785	0.9	-775	0.9
15	"	A-41	-795	0.9	-770	0.9
16	"	A-43	-790	1.0	-770	1.0
17	m型チタニルオキシフタロシアニン	A-09	-800	1.1	-780	1.1
18	"	A-14	-805	1.0	-795	1.0
19	"	A-38	-780	1.1	-770	1.1

\* : (ルクス・秒)

【0072】

\*20\*【表3】

実施例	例示化合物		1回目		5000回目	
	フタロシアニン	エナミン化合物	V0 (V)	E1/2 *	V0 (V)	E1/2 *
20	$\epsilon$ 型銅フタロシアニン	A-10	-800	1.3	-780	1.3
21	"	A-27	-800	1.2	-790	1.2
22	"	A-43	-800	1.3	-790	1.3
23	クロロチタニルオキシフタロシアニン	A-02	-785	1.2	-770	1.2
24	"	A-12	-795	1.3	-775	1.3
25	"	A-41	-780	1.2	-765	1.2
26	クロロイソチタニルオキシフタロシアニン	A-12	-790	1.2	-770	1.2
27	"	A-16	-770	1.1	-750	1.1
28	"	A-37	-790	1.1	-780	1.1
29	ハ'ナシ'ルオキシフタロシアニン	A-02	-810	1.1	-790	1.1
30	"	A-14	-790	1.2	-770	1.2
31	"	A-38	-800	1.1	-780	1.1
32	クロロカ'リウムフタロシアニン	A-02	-770	1.1	-755	1.1
33	"	A-27	-795	1.1	-770	1.1
34	"	A-41	-790	1.1	-770	1.1
35	ヒト'ロキシカ'リウムフタロシアニン	A-14	-800	1.0	-785	1.1
36	"	A-15	-800	0.9	-790	0.9
37	"	A-43	-790	1.0	-770	1.0

\* : (ルクス・秒)

【0073】実施例38

$\pi$ 型無金属フタロシアニン1重量部とテトラヒドロフラン40重量部を、ペイントコンディショナー装置でガラスビーズと共に4時間分散処理した。こうして得た分散液に、エナミン化合物(例示化合物A-02)を2.5重量部、ポリカーボネート樹脂(PCZ-200;三菱ガス化学製)10重量部、テトラヒドロフラン60重量部を加え、さらに30分間のペイントコンディショナー装置で分散処理を行った後、アプリケーションにてアルミ蒸着ポリエステル上に塗布し、膜厚約15 $\mu$ の感光体を形成した。この感光体の電子写真特性を、実施例1と同

40 様にして評価した。ただし、印加電圧のみ+5kVに変更した。その結果、1回目の帯電電位(V0)395V、半減露光量(E1/2)1.5ルクス・秒、5000回繰り返し後の帯電電位(V0)385V、半減露光量(E1/2)1.5ルクス・秒と、高感度でしかも変化の少ない、優れた特性を示した。

【0074】実施例39~74

実施例38の $\pi$ 型無金属フタロシアニン、例示化合物A-02の代わりに、それぞれ表4、表5に示すフタロシアニン類、エナミン化合物を用いる他は、実施例38と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。結果

を表4、表5に示す。

\*【表4】

【0075】

\*

実施例	例示化合物		1回目		5000回目	
	フクロシアニン	エナミン化合物	V0 (V)	E1/2 *	V0 (V)	E1/2 *
39	ε型無金属フクロシアニン	A-10	390	1.6	370	1.6
40	"	A-41	400	1.6	380	1.6
41	η型無金属フクロシアニン	A-15	405	1.7	390	1.7
42	"	A-28	390	1.5	370	1.5
43	シ <sup>+</sup> フェニル <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-09	395	1.5	375	1.5
44	"	A-14	380	1.6	360	1.6
45	"	A-43	390	1.5	370	1.5
46	アセトアセチル <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-10	370	1.2	350	1.2
47	"	A-14	390	1.3	370	1.3
48	"	A-18	400	1.2	380	1.2
49	"	A-38	395	1.3	375	1.3
50	Y型ナリル <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-02	400	1.2	380	1.2
51	"	A-15	385	1.1	365	1.1
52	"	A-41	395	1.3	370	1.3
53	"	A-43	390	1.3	365	1.3
54	m型ナリル <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-09	400	1.3	380	1.3
55	"	A-14	405	1.5	385	1.5
56	"	A-38	380	1.6	360	1.6

\* : (ルクス・秒)

【0076】

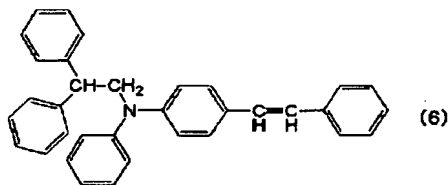
※ ※【表5】

実施例	例示化合物		1回目		5000回目	
	フクロシアニン	エナミン化合物	V0 (V)	E1/2 *	V0 (V)	E1/2 *
57	ε型銅フクロシアニン	A-10	390	1.6	370	1.6
58	"	A-27	400	1.6	380	1.6
59	"	A-43	405	1.7	390	1.7
60	クロロアルミニウム <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-02	390	1.5	370	1.5
61	"	A-12	395	1.5	375	1.5
62	"	A-41	380	1.6	360	1.6
63	クロロイン <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-12	390	1.5	370	1.5
64	"	A-16	370	1.5	350	1.5
65	"	A-37	390	1.6	360	1.6
66	h <sup>+</sup> ナリ <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-02	400	1.4	380	1.4
67	"	A-14	395	1.5	375	1.5
68	"	A-38	380	1.5	360	1.5
69	クロロ <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-02	385	1.4	365	1.4
70	"	A-27	395	1.4	370	1.4
71	"	A-41	390	1.3	370	1.3
72	ヒド <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> メチル <sup>+</sup> フクロシアニン	A-14	400	1.2	380	1.2
73	"	A-15	405	1.3	395	1.3
74	"	A-43	380	1.2	360	1.2

\* : (ルクス・秒)

【0077】

【化15】

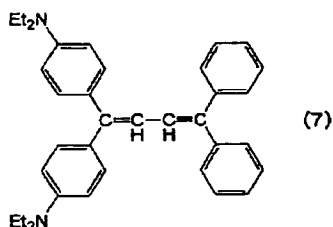


【0078】比較例1

電荷輸送物質として例示化合物A-02の代わりに上記に示す比較化合物(6)を用いる他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位は(V0) -750V、半減露光量(E1/2)は3.1ルクス・秒と感度が低く、また5000回目の帯電電位(V0)は-525V、半減露光量(E1/2)が3.2ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下がみられた。

50 【0079】

## 【化16】



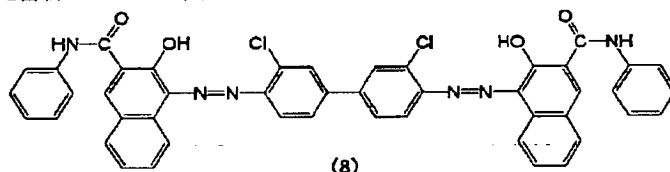
## 【0080】比較例2

電荷輸送物質として例示化合物A-02の代わりに上記\*10

\*に示す比較化合物(7)を用いる他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V<sub>0</sub>)は-720V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)は1.8ルクス・秒と比較的良好な結果であったが、5000回目の帯電電位(V<sub>0</sub>)は-220V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)が1.5ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下がみられた。

【0081】

【化17】



(8)

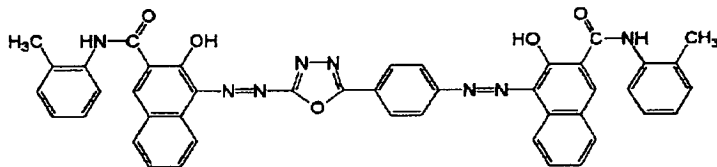
## 【0082】比較例3

電荷発生物質としてπ型無金属フタロシアニンの代わりに上記に示す比較化合物(8)を用いる他は、実施例1と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。そ※20

※の結果帯電電位(V<sub>0</sub>)が-755V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)が3.6ルクス・秒と感度不足であった。

【0083】

【化18】



(9)

## 【0084】比較例4

電荷発生物質としてπ型無金属フタロシアニンの代わりに比較化合物(9)を用いる他は、実施例1と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V<sub>0</sub>)は-800V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)は1.7ルクス・秒と比較的良好な結果であったが、5000回目の帯電電位(V<sub>0</sub>)は-320V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)が1.6ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下がみられた。

## 【0085】比較例5

電荷輸送物質として例示化合物A-02の代わりに比較化合物(6)を用いる他は、実施例38と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V<sub>0</sub>)は280V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)は3.8ルクス・秒と感度が低く、また5000回目の帯電電位(V<sub>0</sub>)は225V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)4.1ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下がみられた。

## 【0086】比較例6

電荷輸送物質として例示化合物A-02の代わりに比較化合物(7)を用いる他は、実施例38と同様に感光体を作製してその特性を評価した。その結果、1回目の帯電電位(V<sub>0</sub>)は360V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)は1.9ルクス・秒と比較的良好な結果であったが、500

0回目の帯電電位(V<sub>0</sub>)は120V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)が2.5ルクス・秒であり、繰り返しによる大幅な電位の低下、及び感度の低下がみられた。

## 【0087】比較例7

電荷発生物質としてπ型無金属フタロシアニンの代わりに比較化合物(8)を用いる他は、実施例38と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。その結果帯電電位(V<sub>0</sub>)が340V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)が4.8ルクス・秒と感度不足であった。

## 【0088】比較例8

電荷発生物質としてπ型無金属フタロシアニンの代わりに比較化合物(9)を用いる他は、実施例38と同様にして感光体を作製してその特性を評価した。その結果帯電電位(V<sub>0</sub>)が330V、半減露光量(E<sub>1/2</sub>)が4.9ルクス・秒と感度不足であった。

【0089】これらの結果から、電荷発生物質にフタロシアニン類を、電荷輸送物質に一般式(1)、(2)で示されるエナミン化合物を用いると高感度、高耐久性の電子写真感光体が得られることが判明した。

## 【0090】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明におけるフタロシアニン類とエナミン化合物の組み合わせを用いれば高感度で高耐久性を有する電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得たチタニルオキシフタロシアン（ $\beta$ 型）のX線回折スペクトル図。

【図2】合成例1で得たチタニルオキシフタロシアン（ $\beta$ 型）のIRスペクトル図。

【図3】合成例1で得たチタニルオキシフタロシアン（アモルファス型）のX線回折スペクトル図。

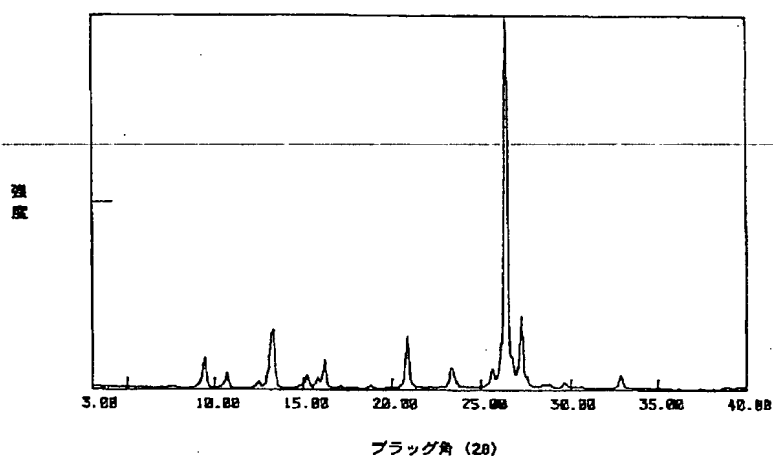
\*

\*【図4】合成例1で得たチタニルオキシフタロシアン（Y型）のX線回折スペクトル図。

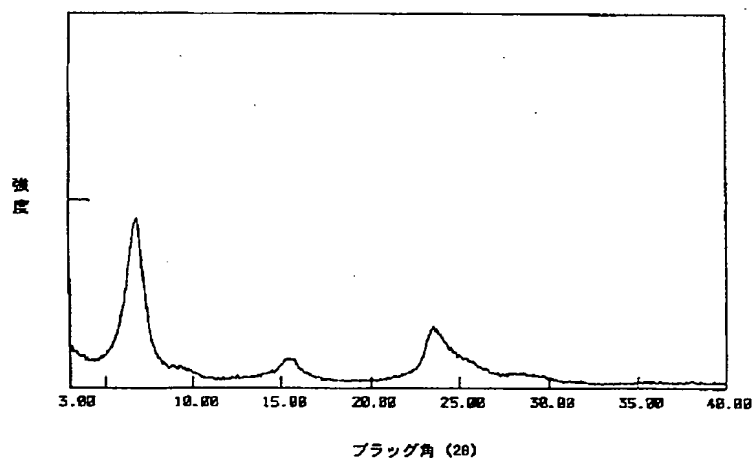
【図5】チタニルオキシフタロシアン（m型）のX線回折スペクトル図。

【図6】ジフェノキシゲルマニウムフタロシアニンのX線回折スペクトル図。

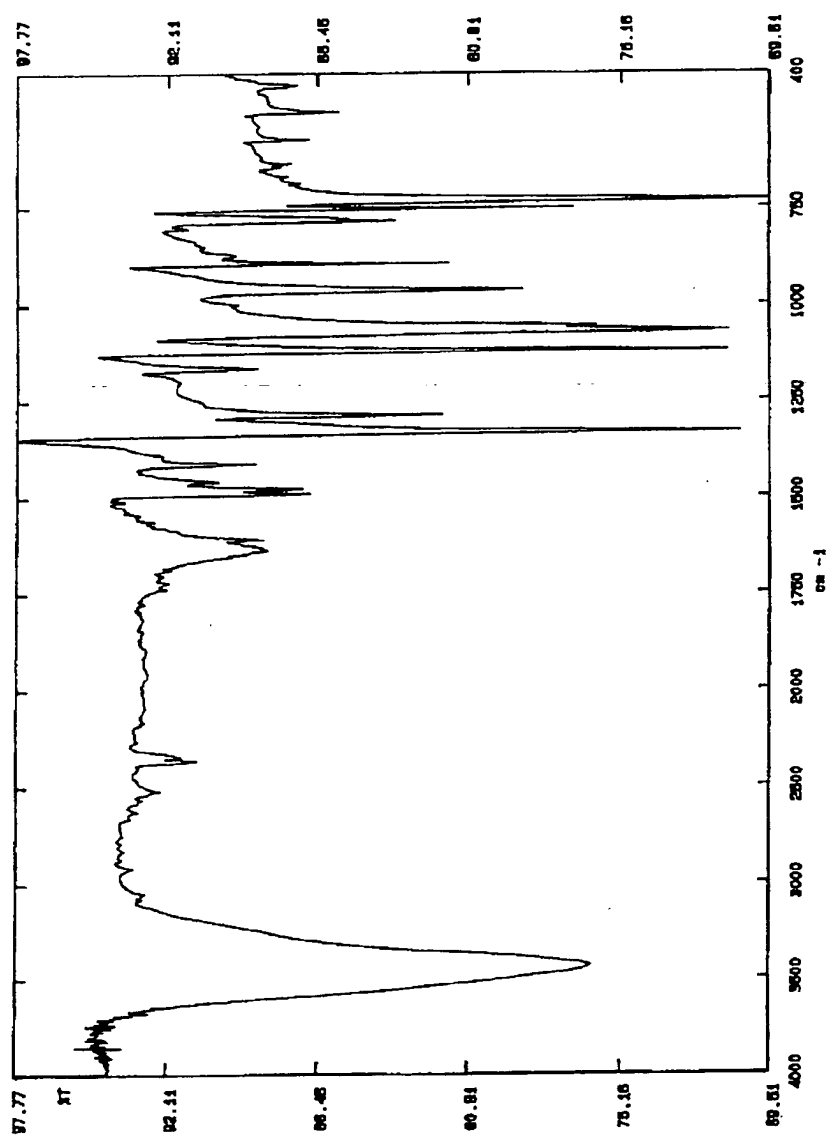
【図1】



【図3】

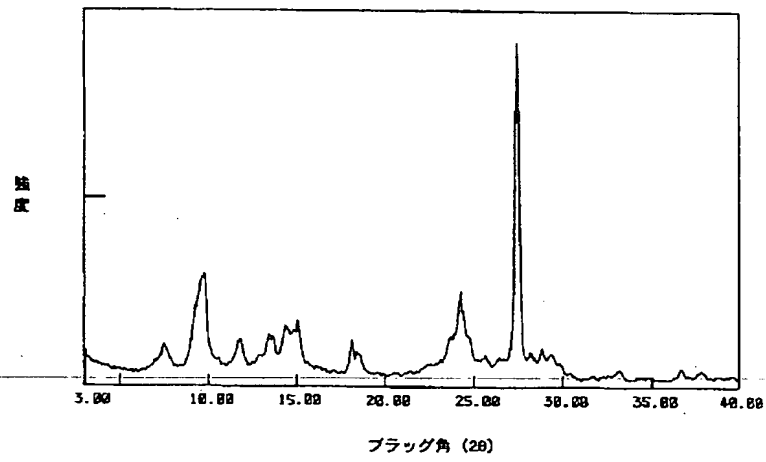


【図2】

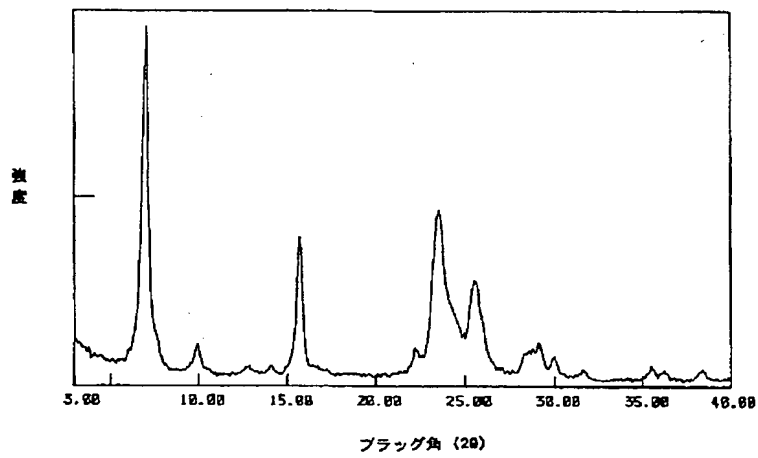




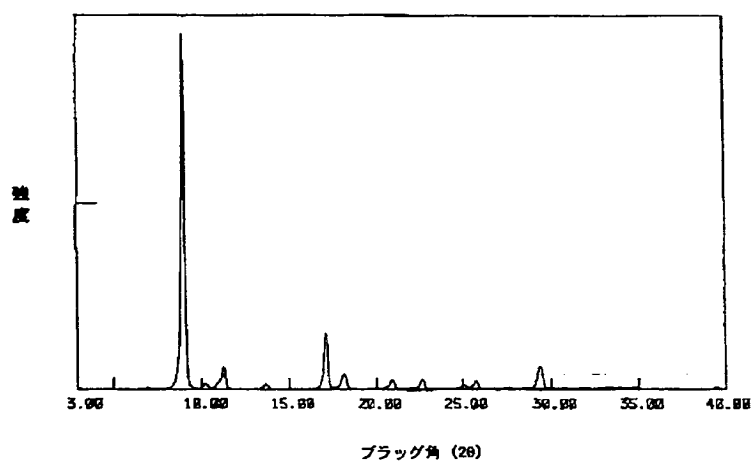
【図4】



【図5】



【図6】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第6部門第2区分  
【発行日】平成13年12月26日(2001.12.26)

【公開番号】特開平10-69107  
【公開日】平成10年3月10日(1998.3.10)  
【年通号数】公開特許公報10-692  
【出願番号】特願平8-226621  
【国際特許分類第7版】

G03G 5/06 313  
371

【F1】

G03G 5/06 313  
371

【手続補正書】

【提出日】平成13年6月19日(2001.6.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】合成例3 チタニルオキシフタロシアン

(Y型)の合成

合成例2で得たアモルファスのチタニルオキシフタロシアン2.0g、水28.0g、クロロベンゼン6.0gを50℃で加熱攪拌した。1時間後、室温まで冷却し、結晶を濾取し、メタノールで洗浄した。乾燥してY型チタニルオキシフタロシアン1.7gを得た。この化合物のX線回折スペクトルを図4に示す。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**